


**POLYAMIDE COMPOSITION**

**Patent number:** JP59155426  
**Publication date:** 1984-09-04  
**Inventor:** WASHIRII POTSUPE; YUUTSUAI CHIEN; RARII UEIN  
OOTORII; JIYOERU ARUBAATO RICHIIYAADOSON  
**Applicant:** STANDARD OIL CO  
**Classification:**  
**- international:** C08L77/06; C08G69/26; C08K7/04; C08K7/14;  
C08K7/20  
**- european:** C08G69/26K; C08K7/04; C08K7/20  
**Application number:** JP19840026903 19840215  
**Priority number(s):** US19830466899 19830216

**Also published as:**

 EP0291096 (A2)  
EP0121984 (A2)  
EP0291096 (A3)  
EP0121984 (A3)  
EP0121984 (B2)

more &gt;&gt;

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP59155426

Abstract of corresponding document: **EP0291096**

Novel crystalline copolymers and terpolymers having high heat deflection temperatures are prepared from hexamethylene diamine and either mixtures of terephthalic acid and adipic acid or mixtures of terephthalic acid, isophthalic acid and adipic acid.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—155426

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 G 69/26  
C 08 K 7/04  
7/14  
7/20  
C 08 L 77/06

識別記号

庁内整理番号  
7142—4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984) 9月4日

発明の数 2  
審査請求 未請求

7142—4 J

(全 14 頁)

⑭ ポリアミド組成物

⑮ 特 願 昭59—26903

⑯ 出 願 昭59(1984) 2月15日

優先権主張 ⑰ 1983年 2月16日 ⑱ 米国(US)  
⑲ 466899

⑳ 発 明 者 ワシリー・ポツペ  
アメリカ合衆国イリノイ州6014  
8 ロムバード・ノース・メイン  
・ストリート105

㉑ 発 明 者 ユーツアイ・チェン

アメリカ合衆国イリノイ州6013  
7 グレン・エリン・マツキヤロ  
ン・ロード22ウエスト401

㉒ 出 願 人 スタンダード・オイル・カンパ  
ニー

アメリカ合衆国イリノイ州シカ  
ゴ市イースト・ランドルフ・ド  
ライブ200

㉓ 代 理 人 弁理士 湯浅恭三 外 4 名  
最終頁に続く

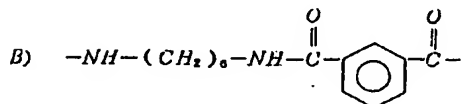
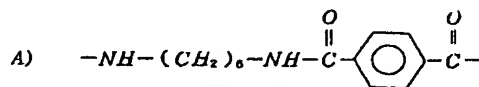
明 細 書

1. ( 発 明 の 名 称 )

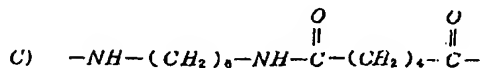
ポリアミド組成物

2. ( 特 許 請 求 の 範 囲 )

1) 次の反復成分:



および



から成り、A : B : C の各単位の水素比が約60 : 20 : 20 から約90 : 5 : 5 である、結晶性ポリアミドコポリマー。

2) A : B : C の各単位の水素比が約65 : 25 : 10 から約80 : 5 : 15 である、特許請求の範囲第1項の結晶性ポリアミドコポリマー。

3) 成型された物体の形にある、特許請求の範囲第1項に記載のポリアミドコポリマー。

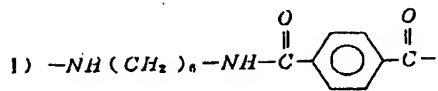
4) 成型組成物が約10から約60 % のガラスファイバー、ガラスビード、鉱物ファイバー、黒鉛ファイバーあるいはこれらの混合物から成り、かつ、射出成型組成物が約240℃から約805℃の加熱撹み温度をもつ、特許請求の範囲第2項のポリアミドコポリマー。

5) 特許請求の範囲第4項に記載の射出成型組成物が約20から約50 % のガラスファイバー、ガラスビード、鉱物ファイバー、黒鉛ファイバーあるいはこれらの混合物から成り、かつ、射出成型組成物が約240℃から約805℃の加熱撹み温度をもつ、特許請求の範囲第4項に記載のポリアミドコポリマー。

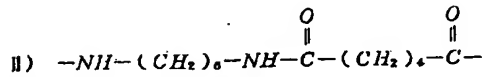
6) ポリアミドがファイバーの形態にある、特許請求の範囲第1項に記載のポリアミドコポリマー。

7) ポリアミドが積層体の形態にある、特許請求の範囲第1項に記載のポリアミド。

8) 次の反復成分:



および



から成り、I : II の重量比が約 $\frac{1}{2}$ から $\frac{3}{2}$ である、結晶性ポリアミドコポリマー。

9) 成型された物体の形にある、特許請求の範囲第8項に記載のポリアミドコポリマー。

10) 成型組成物が約10から約60%のガラスファイバー、ガラスビード、鉱物ファイバー、黒鉛ファイバー、あるいはこれらの混合物から成り、かつ、射出成型組成物が約240℃から約305℃の加熱撈み温度をもつ、特許請求の範囲第7項に記載の射出成型したポリアミドコポリマー。

11) 成型組成物が約20から約50%のガラスファイバー、ガラスビード、鉱物ファイバー、黒鉛ファイバー、あるいはこれらの混合物から成り、かつ、射出成型組成物が約240℃から約305℃

とTA、IA、AA；からの適切に充填された組成物は従来当業に知られていなかった。同様に、HMDAと前述の二酸類からの、射出成型性品質のポリマーを与える結晶性コポリアミドをつくる方法も従来当業において考えられなかったものである。

関心のある文献は米国特許第3,553,288号を含み、これはポリエステルブレンドを開示しており、そのいくつかの成分はTA、IAあるいはAAであることができる。米国特許第4,218,509号は各種のファイバーを開示している。TA、IA、AAおよびHMDAの諸成分からの透明ターポリアミドが日本特許第7021116号に開示されている。英国特許出願604/49は非晶質のTA、AA-HMDAポリアミドを開示しており、ドイツ公開公報第2,651,534号はTAおよびIAときわめて少量のAAをHMDAとともに含むファイバー形成性ランダムターポリアミドを開示しており、日本公開公報第71018809、5285516および71028218号はTA、

TAの加熱撈み温度をもつ、特許請求の範囲第10項に記載のポリアミドコポリマー。

12) ポリアミドがファイバーの形にある、特許請求の範囲第8項に記載のポリアミドコポリマー。

13) ポリアミドが積層体の形にある、特許請求の範囲第8項に記載のポリアミド。

14) ナイロン66が全コポリアミド組成物の約1から約99重量%から成る、特許請求の範囲第1項に記載の充填組成物。

### 3. (発明の詳細な説明)

#### 発明の背景

#### 発明の分野

本発明の分野はヘキサメチレンジアミン(HMDA)と、テレフタル酸(TA)およびアジピン酸(AA)の混合物またはTA、イソフタル酸(IA)およびAAの混合物のいずれかとの、結晶性コポリアミドまたはターポリアミドに関するものである。

約240℃から約305℃をこえる加熱撈み温度をもつ、HMDAとTA、AA；およびHMDA

IA、AAおよびHMDAのポリアミドからのファイバーを開示している。その他の文献としては、米国特許第3,551,548号が含まれ、これは非晶質ポリアミドを開示し、米国特許第3,551,548号はアジピン酸からのコポリアミンに関するものであり、米国特許第4,238,608号は非晶質ファイバーに関するものであつてこのファイバーは本質上徐々に流出する非晶質ファイバーをガラス転移温度以上の温度で加熱処理するとき結晶化し得る。これらの文献をすべて概観すると、HMDAとTAおよびAAの混合物とから、あるいはHMDAとTA、IA、およびAAの混合物とから、製造した結晶性コポリアミドは、約240℃から約305℃の加熱撈み温度をもち約5,000から約40,000の分子量をもちかつ約20,000 psiから約40,000 psi (約1400 kg/cm<sup>2</sup>から約2,800 kg/cm<sup>2</sup>)の抗張力をもつこれらのポリマーの充填組成物を含めて、従来の当業によつて考えられなかったものであることが明らかである。

本発明の一般的目的は、ガラスファイバー、ガラスビード、鉱物あるいはそれらの混合物で以て補強され、HMDAとTAおよびIAの混合物とから、あるいはHMDAとTA、IAおよびAAの混合物とから誘導されるポリアミドからつくられた成型用組成物を提供することである。その他の目的は結晶性ポリアミドと重合反応用触媒およびこのポリアミドからつくられるファイバーの製造方法を含む。

本発明者らは充填成型コポリアミドがHMDAとTAおよびAAの混合物とから、あるいはHMDAとTA、IAおよびAAの混合物とから、得られることをここに発見したのである。HMDA対TA対AAのモル比は約100/65/35から約100/95/5の範囲にあることができる。HMDA対TA対AAの好ましい範囲は約100:65:35から約100:80:20である。HMDA:TA:IA:AAは約100:60:20:20から約100:90:5:5である。HMDA:TA:IA:AAの好ましい比は約

これらのコポリアミドは輸送設備用具において特に有用である。これらの充填コポリアミドもまたASTM法D790によつて測定するとき、約1,000,000から約3,000,000 psi (約70,000から約210,000 kg/cm<sup>2</sup>) をこえる曲げモジュラスをもっている。この性質は寸法安定性を必要とする応用に有利である。コポリアミドの分子量は約5,000から約40,000である。

本発明のコポリアミド組成物は約10から約60重量%のガラスファイバー、ガラスビード、鉱物、あるいはそれらの混合物、あるいは黒鉛ファイバーで以て充填することができる。有利には、成型用組成物は約20から約50重量%のガラスファイバー、ガラスビード、鉱物、あるいはそれらの混合物、あるいは黒鉛ファイバーを含んでもよい。本発明者らの研究では、コポリアミドから誘導される成型品の高い加熱撓み温度並びにコストはポリマーの一部をガラスファイバー、ガラスビード、鉱物、あるいは黒鉛ファイバーで以て約10から約60重量%置換することによつて下げ

100:65:25:10から約100:80:5:15である。この結晶性ポリアミドは、ガラスファイバー、ガラスビード、鉱物、あるいはそれらの混合物で以て充填し成型するときは、ASTM法D648によつて測定して、約240℃から約305℃の範囲の加熱撓み温度をもつ。これは普通でない特長であり、従来法からは完全に予想外であり、なぜならば、匹敵するポリアミドははるかに低い加熱撓み温度をもつからである。加熱撓み温度が高いことの重要性は、射出成型コポリアミドを自動車用屋根、芝刈機の歯板、チェーンソーの保護板および電気コネクター器具、のような応用において使用することを可能にするということである。高い加熱撓み温度のほかに、これらのコポリアミドの抗張力は約20,000から約40,000 psi (約1,400から約2,800 kg/cm<sup>2</sup>) であり、これはダイカストのアルミニウムまたは亜鉛と同等かあるいはそれより高く、一方、本発明のコポリアミドの比重はアルミニウムまたは亜鉛の比重の約半分である。このように、

ることができることが示された。これらのガラス充填コポリアミドはガラスファイバー、ガラスビード、鉱物、あるいは黒鉛充填剤を使用しないでつくった成型用組成物よりはるかに経済的である。エンジニアリング・プラスチックとしてポリアミドおよびアミドの使用はそれらが比較的高コストであることによつてのみ制約を受けていた。従つて、本発明を用いると、これによつて固有のコストを下げるができるけれども、きわめて高い曲げ強度を必要とするポリアミドの商業的応用は大いに拡げることができる。

本発明者らは我々の新規ポリアミドを使用してモノフィラメントをつくった。この方法は単スクリュー押出器で以て出発してファイバーへ変換させるための熔融物を供給する。モノフィラメント用のダイはマルチフィラメント・ダイと類似である。このモノフィラメント法は速度のおそい操作であり、代表的には50から200フィート/分(15から60 m/分)である。熔融紡糸操作のためには、40から80フィート/分(12か

ら24m/分)がモノフィラメント加工のために用いられた。一方モノフィラメントははるかに小さい引落率で以て水で急冷した。このモノフィラメントを次いで加熱された引落し系で以て引出す。このモノフィラメント引出しは加熱浴を用いる製造系内でなされる。

本発明者らのポリアミド製造方法においては、製造はプレポリマー部と最終的重縮合部に分けることができるのが適当である。プレポリマー部は回分式、回分-連続式、完全連続式であつてよく、1個または1個以上の撹拌する適当な設計のタンク反応器から成る。この段階のプレポリマー生成物はポリアミドオリゴマーであつて0.1から0.2dl/gの内部粘度(60/40フェノール/TCB、80℃)をもつ。

プレポリマーの回分式製造は高粘度物質を処理できる適切に設計した撹拌反応器のいずれかの中で実施してよい。二酸(所望比にあるTA、IA、およびAA)、HMDAおよび添加剤から成る供給原料物質を175°F(79℃)で反応器へ装填

する。得られる溶液の水含有量は重量で15%より多くあるべきでない。温度を次にできるだけ早く500から600°F(260から316℃)へ上げる。圧力は装置の限度まで上げさせる。目標温度に到達後、圧力を5から120分の間にわたつて大気圧へ下げる。ポリマーを次に反応器から流出させ不活性雰囲気下で捕集する。プレポリマーを次に粉砕し最終的重縮合部へ供給する。

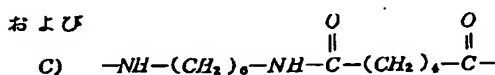
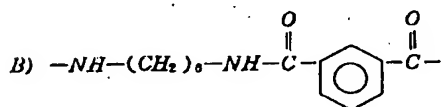
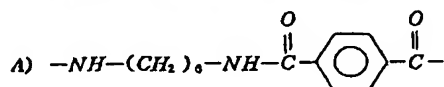
## 第 1 表

## ターポリアミドモノフィラメント

試料 TA/IA/AA-HMDA	T <sub>m</sub> 熔融温 (℃)	デニール (g/9000m)	伸び %
組成 65/25/10-100	310	834	
	840	650	9.2
		~900	~11.5
		1050	21.8

強 力 (g/d)	初期モジュラス (g/d)	引落率 (X:1.0)
4.0	56.0	4.4
~5.8		5.2
8.6	54.7	5.2

HMDAとTA、IAおよびAAとから成る本発明者らの射出成型可能な結晶性ポリアミドコポリマーは次の反復構造単位から成る:



HMDA、TA、AAコポリアミドの場合には、構造はA成分とC成分だけで構成される。A:Cの各単位分子比は約40:60から約90:10である。本発明者らのコポリアミドの射出成型はこのコポリアミドを約100から200℃の温度

に保つた金型の中へ射出することによつて達成される。この方法においては、バレル温度が約800から850℃の場合に20秒から1分のサイクルが用いられる。これらの温度は成型されるポリアミドのT<sub>g</sub>とT<sub>m</sub>に応じて変るものである。これらのコポリアミドはすぐれた加熱撹み性とその他の物理的性質をもっている。

補強用材料の添加により、特に曲げ強度のような物理的性質は、コポリアミドが約10から約60重量%のガラスファイバー、ガラスビード、鉱物、あるいはそれらの混合物を含む場合に改善される。好ましい繊維として、コポリアミドは約20から約50重量%のガラスファイバー、ガラスビード、あるいは黒鉛、またはそれらの混合物を含む。適当なものとしては、補強剤はガラスファイバー、ガラスビード、ガラス球、あるいはガラス布であり得る。好ましい充填材はガラスファイバーである。これらはアルカリを含まない硼珪酸ガラスまたはアルカリ含有C-ガラスでつくられる。ファイバーの太さは平均で8ミルと80ミルの

## 第 2 表

金型温度	100℃から200℃
射出圧力	6,000から15,000 psi (420から1050 kg/cm <sup>2</sup> ) 10秒から20秒間保持
背圧	100から1,000 psi (7から70 kg/cm <sup>2</sup> )
サイクル時間	20秒から60秒
押出器ノズル温度	820℃から840℃
先端加熱 バレル	800℃から850℃
スクリー回転数(回/分)	20から60

以下の実施例は本発明の好ましい具体化を描いている。これらの実施例は単に解説の目的のためのものであり本発明の条件または領域に関して全く決定的なものであるとは考えていないことは理解される。

プレポリマー製造のための本願の好ましい方法は四つの主要設備を利用する。これらは塩反応器、サージタンクおよび熟成槽、および第一重縮合反応器である。はじめの三段階においては圧力節調用にスチームを用いるのが有利である。スチームの使用は、わからない圧力洩れにまどわされること

間であるのが好ましい。5 mmから50 mmの範囲の長いファイバーを用いることが可能であり、そして各々が0.05 mmから5 mmのフィラメントの長さをもつ短繊維も可能である。原則として、標準の商業的等級のファイバーはどれでも、特にガラスファイバー、を使用してよい。直径が5ミ<sup>ロン</sup>から50ミ<sup>ロン</sup>の範囲のガラスと「アス」も補強用材料として使用してよい。

補強されたポリアミドポリマーは任意の慣用的方法によつてつくつてよい。切断していないガラスファイバーのいわゆるロービングストランドをポリアミド熔融物で以て被覆し、次いで粒状化するのが適当である。有利には、切断ファイバーおよびガラスビードを粒状化コポリアミドと一緒にして、得られた混合物を慣用の押出器の中で熔融してもよく、あるいはまた、ファイバーをコポリアミドの中へ導入して適当な入口を通して押出器の中で熔融してもよい。射出成型条件は次の第2表に示す。

となしに反応程度を調節し得るので役に立つ。スチームはまた、本発明者らが供給原料中に水を全くまたは少量しか使用しないので、本方法にとつて有用である。圧力の調整を必要とするとき、窒素または他の不活性ガスの使用は水の分圧を低下させ、塩からの水の放出をおこさせる。作業圧力が作業温度における平衡スチーム分圧よりも大きいときには、スチームのほか不活性ガスを用いることが有利である。従来法においては、スチームは供給原料中の過剰水からくるが、我々の新規方法においては、余分の水は重縮合反応によつて発生される。

供給原料物質は本方法の第一段階、塩反応器、へいくつかの方法のいずれかで適当に導入することができる。例えば、予め秤量した装填物をロックホッパーを経て塩反応器へ供給することができる。別の適当な方法はHMDAと二酸類のスラリー供給である。これは回分式段階をより経費のかからない設備にかえる利点を持ち、はじめの二つの段階における循環的操作の負の効果を減らす。

それはまた供給原料を工程の中へ導入する前の分析を容易にする。有利には、諸反応剤は押出器を経てペーストとして装填することができる。このような原料供給系は供給原料物質を予熱でき、供給物中の水の水準を最少にすることを可能にする。この系の主な制約は高温分析設備を用いねばならないことである。

塩反応器は、下向に流れる間隔羽根タービンによつて攪拌される攪拌タンク反応器である。インペラーの速度は固体を反応するまで懸濁させて保持するのに十分な大きさでなければならない。圧力能力は最低沸点モノマー成分の揮発を妨げるのに十分なものであるべきである。塩反応器中の遊離水の水準は0%（無水供給原料物質）から約25から30%の範囲であり得る。これは原料供給の要請事項と相平衡の要請とによつて支配される。少量の水が顕著な融点降下を与え、各種の高融点塩類の加工性を改善する。

第二の容器はサージタンクまたは熟成槽である。それは塩反応器と同じ圧力と温度にある。それは

二つの機能をもつ。それはこの塩反応器の回分式操作を、ロツクホツパー供給方式をとるときに連続式操作へ移す。それはまた塩に追加の滞留時間を与えて十分に形成および安定化させる。この第二の段階はまた未反応モノマーが重縮合反応器へ通過する可能性を最小にする。このサージ反応器は非攪拌式であり得るが、ゲル化に関する潜在的問題は攪拌式反応器の使用を正当化する。サージタンクまたは熟成槽は連続式供給系が与えられるときには除いてよい。

本方法の第三段階は第一重縮合反応器である。この反応器は連続式の攪拌タンク反応器であり、前の二つの反応器と比べて減圧であり昇温である。この反応器は間隔羽根のタービンまたは螺旋状錨のいずれかによつて攪拌することができる。螺旋状錨はより高い生成物粘度を可能にし、我々の最終的押出反応器における生産性を改善する。本新規方法において成功する重要な因子は内部粘度を低く保つことによる第一重縮合反応器中の熔融物のレオロジーの制御であつた。この概念は第一重

縮合反応器中のゲル化およびポリマー付着の問題を最小化させるものであるが、しかし、仕上げ反応器においてより多くの仕事が必要になる。第一重縮合反応器と押出器との間の釣合いは供給原料中の水の水準の要求品質が変わつて各々の異なる樹脂について異なる。

本法の最終的重縮合段階は二軸スクリー式押出反応器である。この二軸スクリー押出器は我々が製造する強靱で高融点の樹脂を容易に取扱うことができるので、本方法における一つの有利な構成部品である。ディスク・リング反応器、攪拌式ストランディング脱酸器、および薄膜蒸発器のような他のタイプの仕上げ反応器を利用することができるが、しかし、これらのうちのあるものは我々の樹脂の高粘度を扱うのに困難があるかもしれない。内部粘度 (*I.V.*) は50/40フェノール/テトラクロロエタン中で30℃において測定する。

## 第 8 表

## A. ターポリアミド65/25/10(TA/IA/AA)-HMDA

工程条件	塩反応器	中間反応器
圧力 (PSIG)	450	425
温度 (°F)	450	450
滞留時間 (分)	—	—
<i>I.V.</i> (dl/g)	—	—

## A. ターポリアミド65/25/10(TA/IA/AA)-HMDA

工程条件	第一重縮合反応器	ZSK-80 押出器
圧力 (PSIG)	850	大気圧
温度 (°F)	460	670
滞留時間 (分)	30分	2分
<i>I.V.</i> (dl/g)	0.12	1.25

## B. ターポリアミド75/15/10(TA/IA/AA)-HMDA

工程条件	塩反応器	中間反応器
圧力 (PSIG)	450	450
温度 (°F)	440	415
滞留時間 (分)	—	—
<i>I.V.</i> (dl/g)	—	—

## B. ターポリアミド75/15/10(TA/IA/AA)-HMDA

工程条件	第一重縮合反応器	ZSK-80 押出器
圧力 (PSIG)	865	—
温度 (°F)	460	690
滞留時間 (分)	30分	2分
<i>I.V.</i> (dl/g)	0.12	1.0

触媒は我々の方法において適切に用いることができる。これらの触媒は次の化合物を含む：

$\text{NaH}_2\text{PO}_2$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_2$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HCl}$ 、

$\text{Na}_3\text{PO}_3$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。触媒の存在量は反応剤の合計重量の約0.01から約0.2重量%に変わり得る。

第 4 表

45%のガラスファイバーを充填したポリアミド  
と2個のダイカスト金属の室温における機械的性質

試 料	引 張 り	
	強 度	伸 び 率
	ASTM法D688 M psi	ASTM法D688 %
ナイロン6,6	33.0	5.5
ダイカストMg	34.0	~8.0
ダイカストAl	35.0	~9.0
65/25/10	37.0	5.1
75/15/10	38.7	4.8
65/25/10 (60%ガラス ファイバー)	40.2	4.8

曲 げ

試 料	強 度	モジュラス	ノッチ付き アイソット
	ASTM法 D790 M psi	ASTM法 D790 MM psi	ASTM法 D256 フィート・ポ ンド/インチ
ナイロン6,6	50.3	18.4	3.4
ダイカストMg	—	6.50	—
ダイカストAl	—	10.00	—
65/25/10	51.5	18.5	3.4
75/15/10	55.3	24.6	3.4
65/25/10(60 %ガラスファイバー)	59.0	24.8	4.9

成型性： 良好。ナイロン6,6よりもサイクル  
時間が短かく成型収縮が小さい。

試 料	引張り強度 ASTM法 D688 フィート・ポ ンド/平方 インチ	加熱挽み温度 (264 psi における) ASTM法 D648 F	吸 水 率 %
ナイロン6,6	97	498	0.65
ダイカストMg	—	—	—
ダイカストAl	—	—	—
65/25/10	186	574	0.21
75/15/10	100	>580	0.15
65/25/10(60 %ガラスファイバー)	128	578	0.21

成型性： 良好。ナイロン6,6よりサイクル時  
間が短かく成型収縮が小さい。

第 5 表

補強ターポリアミドおよび75/15/10  
TA/IA/AAターポリアミドの材料性質

試 料	黒鉛 ファイバ		引張強度 ASTM法 D688 M psi	引張伸び率 ASTM法 D688 %
	—	—		
	%	%		
75/15/10	25	25	28.1	8.0
75/15/10	0	45	38.7	4.8

試 料	曲げ強度 ASTM法 D790 M psi	曲げモジュラス ASTM法 D790 MM psi	ノッチ付き アイソット ASTM法 D256 フィート・ポ ンド/インチ
75/15/10	41.6	27.4	1.6
75/15/10	55.8	24.6	3.4

試 料	加熱挽み温度 (264 psiにおける) ASTM法D648 F	吸 水 率 %
75/15/10	580	0.24
75/15/10	580	0.15

第 6 表

65/25/10・TA/IA/AAターポリア  
ミドの高温における材料性質

試験温度 F	引 張 り	
	強 度 ASTM法 D688 M psi	伸び率 ASTM法 D688 %
65/25/10 ターポリアミド (アニール必要なし) TA/IA/AA		
73	45	37.5
300	45	12.9
500	45	9.1

試験温度 F	曲 げ	モジュラス ASTM法D790 MM psi
	強 度 ASTM法D790 M psi	
73	50.1	1.70
300	20.2	0.91
500	18.0	0.65



第 7 表

400°F(204℃)で熟成した45%のガラスファイバーを充填した65/25/10・TA/IA/AAターポリアミドの材料性質

イルガ ノックス	400°Fにおいて0時間			
	引張り 強度	引張り 伸び率	曲げ強度	曲げモジュラス
	ASTM法 D638 M psi	ASTM法 D638 %	ASTM法 D790 M psi	ASTM法 D790 MM psi
0	323	4.2	46.1	177
1	295	4.5	43.5	178
	400°Fにおいて600時間			
	引張り 強度	引張り 伸び率	曲げ強度	曲げモジュラス
	ASTM法 D638 M psi	ASTM法 D638 %	ASTM法 D790 M psi	ASTM法 D790 MM psi
0	155	23	23.9	161
1	257	35	33.8	178
	400°Fにおいて1000時間			
	引張り 強度	引張り 伸び率	曲げ強度	曲げモジュラス
	ASTM法 D638 M psi	ASTM法 D638 %	ASTM法 D790 M psi	ASTM法 D790 MM psi
0	10.2 (32%)	17 (41%)	10.5 (22%)	106 (60%)
	182 (63.4%)	28 (62.2%)	32.1 (73.8%)	173 (97%)

第 9 表

45%のガラスファイバーを充填したナイロン6,6と65/25/10・TA/IA/AAターポリアミドの材料性質

試 料	引張り強度	引張り伸び率	曲げ強度
	ASTM法 D638 M psi	ASTM法 D638 %	ASTM法 D790 M psi
1. ASTM標準条件			
ナイロン6,6	88.0	5.5	50.8
65/25/10	87.9	5.1	51.5
2. 1000時間水浸漬後			
ナイロン6,6	20.9(68%)	4.9(89%)	29.1(57%)
65/25/10	25.9(68%)	3.6(70%)	41.1(80%)
3. 平衡条件 (2600時間の水浸漬)			
ナイロン6,6	17.5	5.5	26.5

第 8 表

65/25/10・TA/IA/AAターポリアミド積層体の材料強度

		圧縮成型	
12層 ガラス 重量%	8層 黒鉛 容積%	温度 °F	圧力 psi
65/25/10ターポリアミド TA/IA/AA			
71	—	655	600
—	60	650	600
—	60	655	600
曲 げ			
強度 ASTM法 D790 M psi	モジュラス ASTM法 D790 MM psi	水平剪断力 ASTM法 D638 M psi	
65/25/10TA/IA/AAターポリアミド			
109.3	4.47	9.19	
130.0	9.66	9.76	
137.0	9.87	9.80	

加熱撹み温度  
(264 psi  
における)

試 料	曲げモジュラス ASTM法 D790 MM psi	ASTM法 D648 °F	吸水率 %	寸法変化 %
1. ASTM標準条件				
ナイロン6,6	184	493	0.65	0.04
65/25/10	185	574	0.21	0.00
2. 1000時間水浸漬後				
ナイロン6,6	0.95(51%)	480	3.81	0.14
65/25/10	1.79(97%)	571	0.99	0.05
3. 平衡条件				
ナイロン6,6	0.88	464	4.76	0.24
(2600)				
65/25/10			1.43	0.08
(2600時間の水浸漬)				
65/25/10(ガラスファイバー55%, 2600時間の水浸漬)			1.08	0.02

## 実 施 例 A

モル比65/25/10/100のTA/IA/AA/HMDAのターポリアミド:

200-300°F(93-149℃)へ予熱した4CVヘリコン反応器の中へ反応剤を充填す

## 第 10 表

## ターポリアミドの機械的性質

実験番号	4CV31	4CV37
TA/IA/AA モル比	55/15/80	65/25/10
実験時間, 分	115	47
キャンピング剤, モル比 <sup>a</sup>	2BA	無
水 <sup>b</sup>	有	無
安定剤 <sup>c</sup>	無	有
樹脂内部粘度, $d\ell/g$	1.12	1.36
引張強度		
ASTM D638		
降伏時 $psi$	d	15000
破断時 $psi$	12800	13900
引張伸び率		
ASTM D638		
降伏時, %	d	7.8
破断時, %	4.4	132
曲げ強度, $psi$	—	21500
ASTM D790		
モジュラス, $psi$	457000	447000

る。温度調節を605°F(318℃)に設定した。攪拌器は最高速度(47 rpm)にある。反応器圧力は16分で120  $psi$  (8.4  $kg/cm^2$ )に上る。熔融物温度は438°F(226℃)である。反応器圧力は熔融物温度が471°F(244℃)へ上がる時に5分間120  $psi$  (8.4  $kg/cm^2$ )で制御する。反応器圧力を次に2分間にわたって100  $psi$  (0.7  $kg/cm^2$ )へ下げる。反応器圧力を熔融物温度が580°F(304℃)に達するまで100  $psi$  (7  $kg/cm^2$ )において調節する。反応器を次に6分間で大気圧へ下げる。窒素ガスをゆつくりと反応器へ適用する。熔融物温度は大気圧で5分後に609°F(321℃)に達する。反応を次に停止させる。樹脂の内部粘度を測定し、1.35  $d\ell/g$ である。試験時間は50分である。

ノッチ付きアイゾット,  
フィート・ポンド/インチ

0.7 1.2

ASTM D256

加熱撓み温度 °F  
(264  $psi$ における)

194 226

ASTM D648

引張衝撃, フィート・  
ポンド/平方インチ

39 136

ASTM D638

a. BA=安息香酸

b. 有の場合には、225.6 gの脱イオン水をバッチに対して使用しな。

c. 有の場合には、0.08%の次亜磷酸ナトリウムをバッチに対して使用した。

d. 試験した棒は破断前に降伏を示さなかつた。

## 第 11 表

## 75/25-TA/AA-HMDAポリアミドの機械的性質

試料記号	ガラスファイバー %	引 張 り	
		強 度	伸 び 率
		ASTM法 D638 M $psi$	ASTM法 D638 %
10CV27	45	82.1	3.8
ZSK 185	45	31.9	4.3
75/15/10	45	34.5	5.1

試料コード	曲 げ		ノッチ付き アイゾット ASTM法 D256 ft-lb/in
	強 度	モジュラス	
	ASTM法 D790 M $psi$	ASTM法 D790 MM $psi$	
10CV27	45.9	2.01	2.77
ZSK 185	46.4	1.89	3.45
75/15/10	58.9	1.77	2.90

べて成型前に一夜浴乾燥した。試験棒をボー・マシン (Boy machine) 上で射出成型した。物理試験は ASTM 標準法に従って実施した。結果を次表に示す。

第 12 表

ナイロン 6,6 とターポリアミド (TPA) (65/25/10) のブレンドの材料性質

ナイロン・TPA 比	ガラスファイバー %	引 張 り	
		強 度 ASTM 法 D 6 3 8 M psi	伸び率 ASTM 法 D 6 3 8 %
100/0	0	9.07*	7.25*
100/0	45	32.8	5.1
100/0	60	37.4	5.2
80/20	0	11.8	4.9
80/20	45	32.2	4.9
80/20	60	41.1	5.6
60/40	0	12.7	4.5
60/40	45	34.7	5.0
60/40	60	42.0	5.3
40/60	0	11.8	3.7
40/60	45	31.8	4.6
40/60	60	39.1	4.4

試料コード	加熱撈み温度 (264 psi における) ASTM 法 D 6 4 8 °F	ポリマー内部粘度 (フェノール/ テトラクロロエ タンの 60/40 溶液。80°C にお いて。)(dl/g)
10CV27	>580	0.97
ZSK 186	>580	—
75/15/10	>580	1.02

## 実 施 例 B

一連のターポリアミド/ナイロン 6,6 のブレンドをつくつた。使用したナイロンはデュポン社のザイテル 101 であつた。

ターポリアミドは 10CV ヘリコーン反応器中で 65/25/10・TA/IA/AA-HMDA の組成でつくつた。このターポリアミドの内部粘度は 1.02 dl/g である。この試験に使用したガラスファイバーは PPG 社の PPG 3540 であつた。ガラスファイバーで補強または補強しない、ターポリアミドとナイロン 6,6 のブレンドは押出配合なしの乾式混合によつてつくつた。材料はす

第 12 表 (続き)

ナイロン・TPA 比	ガラスファイバー %	引 張 り	
		強 度 ASTM 法 D 6 3 8 M psi	伸び率 ASTM 法 D 6 3 8 %
20/80	0	8.7	2.4
20/80	45	32.0	4.2
20/80	60	38.4	4.7
0/100	0	12.6	3.9
0/100	45	37.7	5.2
0/100	60	40.2	4.8

\* この試料は 10,500 psi (735 kg/cm<sup>2</sup>) の降伏強度をもち、降伏時伸び率は 5.0 % であつた。

ナイロン・TPA 比	曲 げ		
	強 度 ASTM 法 D 7 9 0 M psi	モジュラス ASTM 法 D 7 9 0 MM psi	ノッチ付き アイソット ASTM 法 D 2 5 6 ft-lb/in
100/0	15.1	0.85	0.8
100/0	51.7	1.64	4.5
100/0	58.2	2.16	5.1
80/20	17.8	0.41	0.5
80/20	49.5	1.55	3.9
80/20	60.0	2.86	4.8

第 12 表 (続き)

ナイロン・TPA 比	曲 げ		ノッチ付き アイソット ASTM 法 D 2 5 6 ft-lb/in
	強 度 ASTM 法 D 7 9 0 M psi	モジュラス ASTM 法 D 7 9 0 MM psi	
60/40	18.9	0.45	0.7
60/40	47.5	1.50	4.0
60/40	63.9	2.42	4.5
40/60	19.8	0.52	0.7
40/60	46.8	1.56	3.7
40/60	62.6	2.87	4.6
20/80	24.0	0.56	0.7
20/80	49.5	1.75	3.1
20/80	64.6	2.52	4.6
0/100	20.8	0.53	0.8
0/100	48.6	1.61	3.4
0/100	59.0	2.43	4.9

第 12 表 (続き)

ナイロン・ TPA比	加熱撈み温度 (264 psiにおける) ASTM法D648	吸水率 %
	F	
100/0	163	0.89
100/0	472	0.50
100/0	476	0.86
80/20	179	0.84
80/20	486	0.42
80/20	490	0.80
60/40	225	0.67
60/40	489	0.85
60/40	493	0.25
40/60	205	0.52
40/60	520	0.28
40/60	517	0.20
20/80	223	0.86
20/80	543	0.22
20/80	553	0.22
0/100	230	0.56
0/100	565	0.29
0/100	578	0.21

に止める。回分式操作時間は45分である。樹脂内部粘度は1.35 dg/gである。

反応速度をさらに早くする場合には、反応器圧力は十分な熔融物温度に達して凝固を防げるまで100 psi (7 kg/cm<sup>2</sup>) 以上に保つべきである。このことはTAのパーセンテージが高いほど特にあてはまる。

#### 実施例 D

約0.2から0.3の内部粘度をもつ75/15/10・TA/IA/AA-HMDAの組成のプレポリマーをまず10 CVヘリコン反応器中でつくつた(実験番号10 CV30~35)。このプレポリマーを粉砕、乾燥し次いで連続的に、第13表実験Z-225に記載の条件に従つてZSK-30二軸スクリュウ押出器反応器へ供給した。色の良いゲルを含まないペレットが得られた。このポリマーは1.16 dg/gの内部粘度をもつていた。

#### 実施例 E

約0.2から0.3の内部粘度をもつ85/15・TA/IA-HMDA組成のプレポリマーを10 CV

#### 実施例 C

次亜磷酸ナトリウムによる65/25/10・

TA/IA/AAターポリアミド:

反応剤を予熱したヘリコン反応器中へ装填する。熔融物温度は171°F (77°C)である。温度制御は605°F (318°C)に設定する。攪拌器は最高rpm(48)に設定する。伝熱油を次に適用した(320°F、160°C)。上部空間をN<sub>2</sub>で以てバージし、次いで反応器排気口を閉じる。熔融物温度は16分間で488°F (226°C)に上昇した。反応器圧力は120 psi (8.4 kg/cm<sup>2</sup>)である。反応器圧力は熔融物温度が472°F (244°C)に上がったときに120 psi (8.4 kg/cm<sup>2</sup>)で5分間調節する。反応器圧力を次に100 psi (7 kg/cm<sup>2</sup>)へ落とす(10 psi/分=0.7 kg/分)。反応器圧力を、熔融物温度が580°F (304°C)に上がったときに100 psi (7 kg/cm<sup>2</sup>)で調節する。反応器は次に大気圧へ排気する(20 psi/分=1.4 kg/分)。ゆつくりとN<sub>2</sub>で以てバージする。反応を次に直ち

ヘリコン反応器の中でつくつた(実験番号10 CV45~51)。上記の例と同様、プレポリマーを粉砕、乾燥し、次いで連続的に、第13表実験Z-231の操作条件に従つてZSK-30二軸スクリュウ押出器反応器へ供給した。色の良いゲルを含まないペレットが得られた。ポリマーは0.85 dg/gの内部粘度をもつていた。

#### 実施例 F

約0.12から0.16の内部粘度をもつ65/25/10・TA/IA/AA-HMDA組成物のプレポリマーをまずEGP装置でつくつた(実験番号EGP-4)。プレポリマーを粉砕、乾燥し、次いで連続的に、第13表実験ZP-1115の操作条件に従つてZSK-30二軸スクリュウ押出器反応器へ供給した。色の良いゲルを含まないペレットが得られた。このポリマーは1.01 dg/gの内部粘度をもつていた。

#### 実施例 G

約0.25から0.30の内部粘度をもつ65/15/10/10:TA/IA/AA/TMA:HMDA

## 第 13 表

ポリアミドおよびポリ(アミド-イミド)樹脂  
脂についてのZSK-80押出器反応器作業条件

プレポリマー実験番号	10CV30~85	10CV45~51
プレポリマー内部粘度	0.2~0.3	0.2~0.3
ZSK-80実験番号	Z-225	Z-231
材料, TA/IA/AA/TMA	75/15/10/0	85/15/0/0
バレル温度, °F		
帯1	400	170
帯2	505	620
帯3	670	680
帯4	655	668
帯5	620	640
帯6	600	620
熔融物温度	615	645
スクリュー rpm	100	100
スクリュートルク, %	88	82
ポリマー内部粘度, dl/g	1.16	0.85

組成物のプレポリマーをEGP装置(実験番号7835-138)でつくつた。プレポリマーを粉砕、乾燥し、次いで実験ZP-1205の作業条件に従つてZSK-80二軸スクリュー押出器反応器へ供給した。色の良いゲルを含まないペレットが得られた。ポリマーの内部粘度は1.18 dl/gであつた。上記の四つのポリマーについてのZSK-80押出器反応器操作条件は第13表に示す。

生樹脂および45%のガラスファイバーを充填した樹脂の試験棒をアープルグ・マシン上で射出成型した。試験結果を第14表に示す。

プレポリマー実験番号	EGP-4	EGP-138
プレポリマー内部粘度	0.12~0.16	0.25~0.30
ZSK-80実験番号	ZP-1115	ZP-1205
材料, TA/IA/AA/TMA	65/25/10/0	65/15/10/10
バレル温度, °F		
帯1	625	400
帯2	645	510
帯3	610	645
帯4	590	665
帯5	600	600
帯6	600	600
熔融物温度, °F	610	610
スクリュー rpm	50	200
スクリュートルク, %	20-80	55
ポリマー内部粘度, dl/g	1.02	1.13

## 第 14 表

生およびガラスファイバーを45%充填したポリアミド  
およびポリ(アミド-イミド)樹脂の代表的材料性質

試料記号	ガラス ファイバー %	引 張 り		曲 げ	
		強 度 M psi	伸び率 %	強 度 M psi	モジュラス MM psi
Z-225	0	115	4.6	232	0.56
	45	354	5.2	548	1.81
Z-231	0	116	5.0	170	0.51
	45	366	4.9	545	2.10
ZP-1115	0	135	25.5	235	0.50
	45	345	4.5	505	1.75
ZP-1205	0	155*	14.6*	232	0.50
	45	324	8.9	466	1.95
試料記号	ノツチ付き アイソット フィート・ポ ンド/インチ	引張衝撃 フィート・ポ ンド/インチ		加熱挽き温度 (264 psi における) °F	
Z-225	1.0	80		256	
	2.7	95		>580	
Z-231	1.5	55		275	
	3.7	165		>580	
ZP-1115	1.8	90		285	
	1.7	95		540	
ZP-1205	1.4	91		220	
	2.3	72		527	

\* これらの試料は  $16,700 \text{ psi}$  ( $1160 \text{ kg/cm}^2$ ) の降伏強度および  $6.7\%$  の降伏時伸び率において降伏する。

#### 一般的手順

塩を次のようにつくる：二酸モノマーとジアミンモノマーを回分式反応器へ装填し、この反応器は間隔羽根のタービンをもち適当な温度と圧力の定格をもつものであり、均質な塩溶液が得られる。代表的には  $425^\circ\text{F}$  から  $450^\circ\text{F}$  ( $218^\circ\text{C}$  から  $232^\circ\text{C}$ ) および  $450$  から  $550 \text{ psig}$  ( $31.5$  から  $38.5 \text{ kg/cm}^2$ ) である。水、触媒、シリコン油端末キャッピング剤、および可塑剤を含めた追加成分も塩反応器に導入する。塩の水含有量は重量で  $2.5\%$  におよぶことができる。好ましい範囲は重量で約  $1.3$  から  $1.7\%$  である。

塩をポンプを通して計量し圧力を  $1500 - 5000 \text{ psig}$  ( $105 - 350 \text{ kg/cm}^2$ ) へ上げる。得られるプレポリマーを次に予熱帯中を通しそこの温度を約  $425^\circ\text{F}$  乃至約  $450^\circ\text{F}$  (約  $218^\circ\text{C}$  乃至  $232^\circ\text{C}$ ) から約  $550^\circ\text{F}$  から約  $625^\circ\text{F}$

(約  $288^\circ\text{C}$  から約  $329^\circ\text{C}$ ) へ上げる。ここで全滞留時間は  $25$  から  $50$  秒である。得られるプレポリマーを次にコントロール・バルブを通してフラッシュさせて  $0 - 400 \text{ psig}$  ( $0 - 28 \text{ kg/cm}^2$ ・ゲージ) の圧力においてエアロゾル・ミストを生成させ、このポリマーを次に管状フラッシュ反応器中に通す。この反応器はポリマーへ高い熱流速を提供するように設計されており、約  $650^\circ\text{F}$  から約  $1000^\circ\text{F}$  (約  $343^\circ\text{C}$  から約  $538^\circ\text{C}$ ) の壁温をもち、熔融物温度範囲はフラッシュ反応器中を通して約  $500^\circ\text{F}$  から約  $750^\circ\text{F}$  (約  $260^\circ\text{C}$  から約  $399^\circ\text{C}$ ) である。反応器中の全滞留時間は供給速度と圧力を基準にして約  $0.1$  秒から約  $20$  秒である。(内部粘度 (I.V.) は  $60/40$  フェノール/テトラクロロエタン中で  $80^\circ\text{C}$  において測定する。)

便宜的には、ポリマーを実施例 H および I において  $SK$  と命名する二軸スクリュウ反応器のスクリュウ上で直接に射出しさらに分子量を増加させる。

実施例 H および I は一般的手順に記載の通りにつくつたが、特定の詳細と結果は以下に記す。

#### 実施例 H

モノマー類：  $10\%$  ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート

$65\%$  ヘキサメチレンジアンモニウムテレフタレート

$25\%$  ヘキサメチレンジアンモニウムイソフタレート

水分含量： $1.5\%$  (重量)

手順：二酸類、ジアミン類および水を室温の塩反応器へ装填した。はじめの装填は合計で  $36$  ポンド ( $50 \text{ g/mol}$ ) であつた。追加の装填は各々  $7.2$  ポンド ( $10 \text{ g/mol}$ ) であり、塩反応器を回分方式で操作するのでロック・ホッパーを通して供給した。塩反応器は  $5$  ガロンの攪拌タンク反応器であり、間隔羽根タービン、油ジャケット、可変速駆動および内部コイルを備えていた。

塩反応器に装填してしまつと、それを不活性ガスで以てバージして  $425^\circ\text{F}$  ( $218^\circ\text{C}$ ) へ加熱した。圧力は塩中の水分を平衡圧に到達させ次い

で不活性ガスで以て調節することによつて  $480 \text{ psig}$  ( $33.6 \text{ kg/cm}^2$ ・ゲージ) へ設定した。回分操作方式においては塩はある範囲の滞留時間をもつ。それは約  $100$  分が平均である。また回分式操作の結果として、塩調製部において第二のサージタンクを含めることが必要であつた。この槽は、 $425^\circ\text{F}$  ( $218^\circ\text{C}$ ) および  $450 \text{ psig}$  ( $31.5 \text{ kg/cm}^2$ ・ゲージ) であつたが、装填物添加中に塩反応器を隔離するために使用した。

塩の部分から出ると、塩を容積型ポンプへ  $140$  ミクロンのフィルター中を通過させた。ポンプを通る温度は  $425^\circ\text{F}$  ( $218^\circ\text{C}$ ) で保つた。圧力はポンプ中で  $1800 \text{ psig}$  ( $126 \text{ kg/cm}^2$ ・ゲージ) へ上げた。ポンプの次に、塩溶液は予熱帯中を通し  $600^\circ\text{F}$  ( $316^\circ\text{C}$ ) へ加熱した。圧力は予熱器中の蒸気形成を妨げた。予熱器中の滞留時間は  $40$  秒であつた。

塩は探索コントロールバルブを通してフラッシュ反応器に入り、そこで圧力を  $1800 \text{ psig}$  から  $400 \text{ psig}$  ( $12.6 \text{ kg/cm}^2$ ・ゲージから  $28$

kg/cm<sup>2</sup>・ゲージ)へ下げた。フラッシュ反応器中の温度は電気ヒータを用いて750°F(399°C)で保つたが、熔融物温度はフラッシュ反応器中の場所に応じて525°F(274°C)から612°F(322°C)の範囲であつた。フラッシュ反応器中の滞留時間は7.6秒と評価された。この実験は単位断面積あたり141ポンド/時・平方インチの比マスフローであつた。

フラッシュ反応器を出たのち、我々のプレポリマーは0.20から0.24 dg/gの内部粘度(フェノール/TCE)をもつていた。それを押出器のスクリー上へ直接に射出した。蒸気の除去を容易にするために開放式スクリーを用いた。スクリー上の最小充填量を維持するために200 rpmのスクリー速度を用いた。温度は射出帯において620°F(327°C)であつたが、ダイヘッドにおいて600°F(316°C)へ徐々に低下した。押出器の次に、ポリマースtrandは水浴中を通過し、次いでペレット化された。平均の生成物内部粘度は1.20 dg/gであり、標準偏差は

6時間の実験を通じて0.09 dg/gであつた。合計生成量はポリマー64ポンドであつた。

#### 実施例 I

モノマー類: 10%ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート

75%ヘキサメチレンジアンモニウムテレフタレート

15%ヘキサメチレンジアンモニウムイソフタレート

水分含量: 15% (重量)

比マスフロー: 149ポンド/時・平方インチ

滞留時間: 塩反応器 90分  
予熱器 86秒  
反応器帯 1.7秒

反応器壁温: 700°F

圧力: 100 psig

熔融物温度: 584°Fから642°F

生成物内部粘度: (フェノール/TCE) 管: 0.40 dg/g  
ZSK: 1.20 dg/g

特許出願人 スタンダード・オイル・カンパニー

代理人 弁理士 湯 浅 恭 三

(外4名)

#### 第1頁の続き

⑦発明者 ラリー・ウエイン・オートリイ  
アメリカ合衆国イリノイ州6053  
2ライル・レイク・バリー・ド  
ライブ4793

⑧発明者 ジョエル・アルバート・リチャードソン  
アメリカ合衆国イリノイ州6056  
5ネイパーヴィル・コウブ・コート1643